

, -不飽和チオン類の環状二量化反応

| | |
|-----|---|
| 著者 | 傘 孝之 |
| 雑誌名 | 日本歯科大学紀要. 一般教育系 |
| 巻 | 14 |
| ページ | 105-109 |
| 発行年 | 1985-03-25 |
| URL | http://doi.org/10.14983/00000276 |

α, β -不飽和チオン類の環状二量化反応

歯 学 部 傘 孝 之

Cyclodimerization of α, β -Unsaturated Thiones

Takayuki KARAKASA

Nippon Dental University, Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

(1984年11月30日 受理)

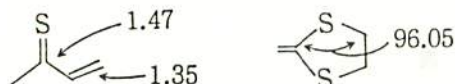
α, β -不飽和チオン類の環状二量化反応

α, β -不飽和チオン類はヘテロジエンとしての活性が高く、様々なタイプの環状付加反応をおこしヘテロ環合成に有用なことから、近年盛んに研究が行われるようになった¹⁾。しかしながら、チオカルボニル基に由来する不安定性のために、現在までに合成された α, β -不飽和チオンは少数に限られている。 β -エナミノチオンおよび α -チオアシルケテンジチオアセタールは室温で単量体として存在するが、多くの α, β -不飽和チオン、例えば、メチルビニルチオン、チオカルコン類、2-アリルメチレンテトラリン-1-チオン類および1-フェニル-3-フェニルチオ-2-プロペン-1-チオン等は室温で単量体として存在できずに二量体として存在している¹⁾。しかし、現在までにこれらの化合物の二量化反応について考察された例はほんのわずかしかな²⁾。我々は、 α, β -不飽和チオンのこのような性質に興味をもち、主に FMO 理論よりこれら幾つかのタイプの α, β -不飽和チオンの二量化反応について考察した。

計

算

分子軌道計算は CNDO/2³⁾ 法を用いた。3-ペンテン-2-チオン (1)、4-メチルチオ-3-ブテン-2-チオン (2)、4-(N,N-ジメチルアミノ)-3-ブテン-2-チオン (3) および 2-チオアセチルメチレン-1,3-ジチオラン (4) の結合角、結合距離は次の値を用いた。C=S 結合 1.65, C-S 結合 1.73, C-N 結合 1.40, C-C 結合 1.54, C-H 結合 1.08Å。結合角 C-N-C 111°, C-S-C 99.05°, H-C-H 109.5°, その他は 120°。



チオカルコン類は 3-ペンテン-2-チオン (1)、 β -アリルチオ- α, β -不飽和チオンは 4-メチルチオ-3-ブテン-2-チオン (2)、 β -エナミノチオンは 4-(N,N-ジメチルアミノ)-3-ブテン-2-チオン (3)、 α -チオアシルジチオケテンアセタールは 2-チオアセチルメチレン-1,3-ジチオラン (4) をそれぞれモデル化合物として分子軌道を計算した。これらの化

表 1

| HOMO | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|----------|
| 化合物 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| E (a. u.) | -0.4027 | -0.3826 | -0.3958 | -0.3943* |
| S | 0.695 | 0.533 | -0.706 | 0.535* |
| C ₁ | 0.384 | 0.241 | -0.365 | 0.117* |
| C ₂ | -0.289 | -0.317 | 0.315 | -0.341* |
| C ₃ | -0.403 | -0.300 | 0.385 | -0.238* |

* NHOMO

| LUMO | | | | |
|----------------|--------|---------|--------|---------|
| 化合物 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| E (a. u.) | 0.0128 | -0.0041 | 0.0193 | -0.0186 |
| S | -0.634 | 0.636 | -0.620 | -0.548 |
| C ₁ | 0.528 | -0.490 | 0.541 | 0.493 |
| C ₂ | 0.140 | -0.195 | 0.110 | 0.112 |
| C ₃ | -0.422 | 0.393 | -0.430 | -0.392 |

化合物の HOMO と LUMO の係数およびエネルギーは表1に示した。 α , β -不飽和チオン (1-4) が [4+2] 型の環化付加反応で二量化する場合には、四つの構造異性体 (5-8) が可能である。この反応が協奏反応であると考え、それぞれの化合物 (1-4) が二量化するとき軌道間相互作用によって得られる安定化エネルギー ΔE は⁴⁾、次の式によって求められる。

$$\Delta E = \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{unocc}} \frac{(a_{im} a_{jn} H_{ij})^2}{E_n - E_m} + \sum_m^{\text{unocc}} \sum_n^{\text{occ}} \frac{(a_{im} a_{jn} H_{ij})^2}{E_m - E_n}$$

a_{im} は分子軌道 i における原子軌道 m の係数、 i は一方の分子軌道、 j はもう一方の分子軌道。 E_m は分子軌道 m のエネルギー。

ΔE の計算結果は表2に示した。表2より、4つの化合物 (1-4) とともに (5) > (6) > (7) > (8) の順に二量体が生成しやすいことがわかる。しかし実際には、 β -アリルチオ- α , β -

表 2

| ΔE | ΔE | ΔE | ΔE |
|------------|------------|------------|------------|
| 5 a 0.171 | 6 a 0.155 | 7 a 0.063 | 8 a 0.048 |
| 5 b 0.100 | 6 b 0.085 | 7 b 0.045 | 8 b 0.040 |
| 5 c 0.167 | 6 c 0.153 | 7 c 0.062 | 8 c 0.047 |
| 5 d 0.067 | 6 d 0.059 | 7 d 0.033 | 8 d 0.027 |

不飽和チオンのみがタイプ (5) の二量体を生成する。そして、他の β -エナミノチオン⁴⁾ や α -チオアシルジチオケテンアセタール⁶⁾ は単量体、チオカルコン⁷⁾ はタイプ (7) の二量体として単離されている。しかし、これらも単量体の立体構造または二量体 (5-8) の熱力学的安定性と化学反応性を考慮することにより説明できる。すなわち二量体 (5) は分子内にジスルフィド結合 (結合エネルギー 237 Kcal/mol)、二量体 (6) は二つの C-S 結合 (結合エネルギー 269 Kcal/mol) を持つために他の Regioisomer (7) (8) に比べて熱力学的に不安定である。更に、ジスルフィド結合はアミン存在下で容易に開裂をする⁸⁾。従って、分子内にアミノ基をもつ β -エナミノチオンは二量体 (5) が生成しても直ちに単

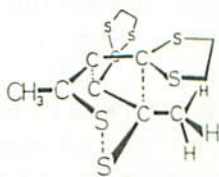
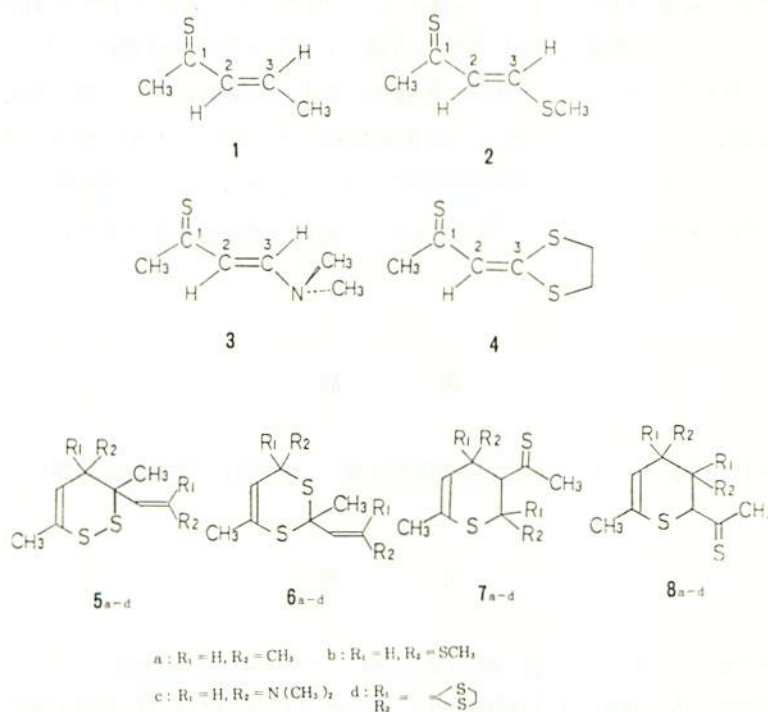



図 1

量体に解離すると考えられる。またチオカルコンはアミン存在下、40~50°Cの温度で合成するために、二量体(5a)や(6a)が生成しても直ちに解離し、熱力学的に安定な二量体(7a)が得られると考えられる。事実、最近タイプ(5a)の二量体が最初に生成することが¹H-NMRスペクトルから確認されている⁹⁾。1-フェニル-3-フェニルチオ-2-プロペン-1-チオンはタイプ(5b)の二量体として得られるが、この二量体はアミンの存在下では容易に分解する⁹⁾。一方、 α -チオアシルジチオケテンアセタールの場合は、二量化するときの2分子間の立体配置を描いてみると明かなようにメチル基と  の間に立体障害があることがわかる(図1)。

以上の様に、 α , β -不飽和チオンの二量化反応の場合には、通常の Diels-Alder 反応と異なり、フロンティア軌道の相互作用から予測される生成物は六員環に S-S 結合または C-S 結合を有する。従って、それ等の化合物が必ずしも生成系の中で熱力学的あるいは化学的に安定とはいえない。つまり、 α , β -不飽和チオンがどのような型の二量体で得られるかは、フロンティア軌道の相互作用のみではなく、生成する二量体の化学的性質や熱力学的安定性を考慮しないと、実際に生成する二量体の構造を予想できないことがわかった。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、適切なる御指導を載いた薩摩林貞美教授に感謝いたします。

文 献

1. 大野正富, 佐々木正, 有合誌, 42, 125 (1984): この論文中の文献参照。
2. P. Beslin, D. Lagain, J. Vialle, and C. Minot, *Tetrahedron*, 37, 3839 (1981).
3. J.A. Pople and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1966): J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh, *ibid.*, 47, 2026 (1967): J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Inc. (1970): 東京大学大型計算機センタープログラムライブラリを使用した。このプログラムの大部分は Q.C.P.E (Quantum Chemistry Program Exchange) におっている。
4. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968): L. Salem, *ibid.*, 90, 543, 553 (1968): R.S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 295 (1952); P_z 軌道の係数 C_i と C_j の間の共鳴積分 H_{ij} は同じ AO の積なり積分 S_{ij} と比例しているとする Mulliken 近似を使った。 ΔE は 3a.u. における積なり積分の値を用いて計算した。O. Eisenstein, J.M. Lefour,

- N.T. Anh, and R.F. Hudson, *Tetrahedron*, 33, 523 (1977).
5. H. Quiniou, *Phosphorus and Sulfur*, 10, 1 (1981).
6. M. Ooka, A. Kitamura, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 301 (1978); R. Okazaki, F. Ishii, N. Inamoto, *ibid.*, 51, 309 (1978).
7. T. Karakasa, S. Motoki, *J. Org. Chem.*, 43, 4147 (1978); *idem*, *ibid.*, 44, 4151 (1979); T. Karakasa, H. Yamaguchi, S. Motoki, *ibid.*, 45, 927 (1980).
8. 大饗 茂編, 「有機硫黄化学—合成反応編—」, 95 (1982) 化学同人。
9. T. Karakasa 未発表